

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT
AN 1988-094044 [14] WPIDS
DNN N1988-071098 DNC C1988-042203
TI Combustion resistant electric insulating material - comprises polyolefin and aluminium hydroxide whose surface is treated with fatty acid salt or coupling agent of e.g. silane.
DC A18 A60 A85 E19 E33 L03
PA (HITD) HITACHI CABLE LTD
CYC 1
PI JP 63043206 A 19880224 (198814)* 4p <--
ADT JP 63043206 A JP 1986-187055 19860808
PRAI JP 1986-187055 19860808
AN 1988-094044 [14] WPIDS
AB JP 63043206 A UPAB: 19930923
The material comprises 100 wt. parts of polyolefine and 50 -300 wt. parts of aluminum hydroxide with average particles size of 0.5 microns or less whose surface is treated with fatty acid salt, or coupling agent of silane, or titanate, or zirconate.
The polyolefine comprises, e.g. ethylene-propylene copolymer, polyethylene, ethylene-vinylacetate copolymer, ethylene-ethylacrylate copolymer.
USE/ADVANTAGE - The material is used for insulating or sheath material for wires, cables, etc. Combustion resistant property of the material is improved holding its tensile strength and the other properties in good condition. No poisonous halogen gas is generated when it burns.
In an example 100 wt. parts of ethylene-propylene copolymer, 100 wt. parts of aluminium hydroxide with average particle size of 0.08 micron which surface was treated with 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane, 3 wt. parts of dicumyl peroxide, 0.5 wt. parts of stearic acid, and 0.5 wt. parts of 4,4'-thio-bis-(6-tert. -butyl-4-methylphenol) were used for prepn. of the material. Combustion resistant property of the prep'd. material was good. Tensile strength was at 2.01 kg/mm² as opposed to 1.15 kg/mm² of the material using aluminium hydroxide without surface treatment.

73002112

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-43206

⑫ Int.Cl.

H 01 B 3/44
C 08 K 9/04
C 08 L 23/02
H 01 B 7/34

識別記号

CAE
KFU

厅内整理番号

Z-8222-5E
6609-4J
B-7435-5E

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 難燃性電気絶縁組成物

⑮ 特願 昭61-187055

⑯ 出願 昭61(1986)8月8日

⑰ 発明者 山本 康彰 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑰ 発明者 反町 正美 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑰ 発明者 柳生 秀樹 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑰ 出願人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑰ 代理人 弁理士 薄田 利幸

明細書

1. 発明の名称 難燃性電気絶縁組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン100重量部に対して脂肪酸塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ジルコネートカップリング剤のいずれかで表面処理した平均粒径0.5μm以下の水酸化アルミニウムを5.0～300重量部含有することを特徴とする難燃性電気絶縁組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、燃焼時に有毒なハロゲン系ガスを発生しない難燃性電気絶縁組成物、特に、電線・ケーブルの絶縁材料やシース材料への適用に好適な難燃性電気絶縁組成物に関するものである。

【従来の技術】

電線・ケーブルの絶縁材料やシース材料としては、燃焼性に優れたポリオレフィンが多く用いられてきている。最近の趨勢として車両用、船舶用、盤内配線用、機内配線用電線・ケーブル等に

難燃性が強く要望されるようになってきた。

ポリオレフィンを難燃化する方法としてはハロゲン含有化合物、りん含有化合物等を混和する方法が一般に採用されてきている。しかし、これらは燃焼時多量の煙を発生し、機器への腐食性、人体への有害性等が問題になっている。特に、最近は安全面からこの様なハロゲン系ガスを発生しないことが要望されるようになってきている。

この様な情勢を踏まえ、発煙性、有毒性の非常に少ない無機系難燃剤が注目されるようになってきた。なかでも、水酸化アルミニウムは最も代表的な無機系難燃剤である。

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、高度の難燃性を付与するためには水酸化アルミニウムを多量加える必要があり、その結果、得られる絶縁体やシースの引張特性の低下を招くという問題がある。

本発明は上記に基いてなされたものであり、高度の難燃性を付与できると共に優れた引張特性を有し、しかも有毒なハロゲン系ガスを発生しない

難燃性電気絶縁組成物の提供を目的とするものである。

【問題点を解決するための手段】

本発明の難燃性電気絶縁組成物は、ポリオレフィン100重量部に対して脂肪酸塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ジルコネートカップリング剤のいずれかで表面処理した平均粒径0.5μm以下の水酸化アルミニウムを50～300重量部含有することを特徴とするものである。

本発明において、ポリオレフィンとしては、エチレンプロピレンコポリマ、エチレンプロピレンジエンターポリマ、ポリエチレン、エチレン酢酸

ビニルコポリマ、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンブテンコポリマ、エチレンブテンジエンターポリマといったものがあげられ、これらは単独使用または2種以上の併用が可能である。

水酸化アルミニウムは平均粒径が0.5μm以下のものを使用する必要があり、これを越えるも

(オクチルホスフェート)オクシアセテート等があげられる。ジルコネートカップリング剤としては、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデシル)ベンゼンスルホニルジルコネート、ネオアルコキシリス(ジオクチル)ホスフェートジルコネート等があげられる。

上記のような表面処理した水酸化アルミニウムの含有量は、ポリオレフィン100重量部に対して50～300重量部の範囲とする必要があり、50重量部未満では目的とする難燃性を付与できず、300重量部を越えると加工性が著しく低下して押出成形が困難になる。

本発明においては、上記成分に加えて架橋剤、酸化防止剤、滑剤、軟化剤、分散剤等を適宜添加してもよい。架橋剤としては、ジクミルバーオキサイド、3-ビス(1-ブチルバーオキシソブロビル)ベンゼンに代表される有機過酸化物が適切であり、これに架橋助剤として、硝黄、エチレンジメタアクリレート、ジアリルフタレート、ロ

のは引張特性の大軒な低下を伴なう。下限は特に規定しないが、0.01μm以上のものが一般的である。ポリオレフィンと水酸化アルミニウムをロールやバンバリミキサで混練する際、凝集を生じて押出性、引張特性が低下するので、本発明ではこれを防止するため脂肪酸塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ジルコネートカップリング剤のいずれかで表面処理した水酸化アルミニウムを使用している。

脂肪酸塩はRCOOHまたは(RCOO)_nM [R: アルキル基またはアルケン基、M: IA、IIA、IIIA族金属、n: 自然数]で表されるものである。シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アルキルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエチルシリケート等があげられる。チタネートカップリング剤としては、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、チタニウムジ

-キノンジオキシム等を併用してもよい。また、電子線等の電離性放射線による架橋の場合は、架橋助剤としてトリメチロールプロパントリメリテート、トリアリルイソシアタレート等の反応性のモノマーを添加するのが一般的である。強化防止剤としては、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン等のアミン系強化防止剤、2,6-ジ- α -ブチル-4-メチルフェノール、ヒンダートフェノール等のフェノール系強化防止剤があげられる。

【実施例】

第1表に示すような配合にしたがって各成分を100℃に保持された6インチロールに投入してロール混練を行い、混練後120℃に保持された4.0m/m押出機(L/D=2.5)を用い、外径2.0mmの鋼線上に厚さ1.1mmに押出板面して絶縁芯線を作製した(実施例5,6)。実施例1～4および比較例1～4については押出板面に統いて13kg/cm²の水蒸気雰囲気中に3分間保持して架橋することにより架橋絶縁芯線を作製した。

各例で作製した地縫電線についての評価結果は第1表の下欄に示した通りである。

評価は次に基いて行った。

分散性：ロール混練後1mm厚にシート出しし、20倍の顕微鏡により観察した。

難燃性：J I S C 3 0 0 4に基づき水平に保った電線をバーナーで燃焼後1分以内に消えれば合格であり、1分以上燃えるものは不合格である。

引張特性：電線から銅線を引き抜き、20°Cの恒温室に1日放置した後ショッパ型引張試験機によりエチレンプロピレンコポリマ系、エチレンプロピレンジエンタポリマ系では引張速度

500mm/minで、その他の系では引張速度
200mm/minでそれぞれ測定した。

第 1 表

(配合量単位は重量部)

| 項 目 | 実 験 例 | | | | | | 比 較 例 | | | |
|-----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|-------|-----|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| エチレンプロピレンコポリマ * 1 | 100 | | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 |
| エチレンプロピレンターポリマ * 2 | | 100 | 100 | 100 | | | | | | |
| ニチレン酢酸ビニルコポリマ * 3 | | | | | 100 | | | | | |
| エチレンエチルアクリレートコポリマ * 4 | | | | | | 100 | | | | |
| ジクミルバーキサイド | 3 | 3 | 3 | 3 | | | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 水酸化アルミニウム * 5 | 100 | 150 | 200 | | 120 | | 20 | | | |
| 水酸化アルミニウム * 6 | | | | | 140 | | 150 | 500 | | |
| 水酸化アルミニウム * 7 | | | | | | | | | 200 | |
| 水酸化アルミニウム * 8 | | | | | | | | | | 130 |
| ステアリン酸 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 4-4'-チオビス-(6-アミノ-2-チル-4-メチルフェノール) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 分散性 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 |
| 押出性 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 |
| 難燃性 (J I S C 3 0 0 4) | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | - | 合格 | 合格 |
| 引張強さ (kg/mm ²) | 2.01 | 1.66 | 1.14 | 1.09 | 1.42 | 1.19 | 1.38 | - | 0.38 | 1.15 |
| 伸び (%) | 36.0 | 36.0 | 37.0 | 44.0 | 40.0 | 39.0 | 51.0 | - | 42.0 | 41.0 |

- * 1 ムーニ粘度ML₁₊₄(100°C) 4.0、エチレン量7.0 mol%、プロピレン量2.0 mol%
- * 2 ムーニ粘度ML₁₊₄(100°C) 3.5、エチレン量7.0 mol%、プロピレン量2.9 mol%、エチリデンノルボーネン量1 mol%
- * 3 メルトイソダックス(190°C) 1.5、酢酸ビニル含有量2.0 重量%
- * 4 メルトイソダックス(190°C) 3、エチルアクリレート含有量1.5 重量%
- * 5 平均粒径0.08μm、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン処理
- * 6 平均粒径0.03μm、イソプロピルトリイソステアロイルチタネット処理
- * 7 平均粒径3μm、ステアリン酸処理
- * 8 平均粒径0.08μm、蒸気処理

第1表からも明らかな通り、本発明に係わる実施例1～6ではいずれも凝集が改善されて分散性が良くなる結果押出加工性に優れ、また難燃性に合格し、引張特性に優れている。これに対し水酸化アルミニウムの含有量が規定値以下の比較例1では難燃性が不合格であり、規定値以上の比較例2では押出性が悪く成形不可能であった。また、水酸化アルミニウムの平均粒径が規定値以下の比較例3では引張特性が悪く、表面処理なしの水酸化アルミニウムを使用した比較例4では分散性および押出性が悪い。

【発明の効果】

以上説明してきた通り、本発明は難燃剤として表面処理した平均粒径が0.5μm以下の水酸化アルミニウムを用いたものであり、良好な分散性、押出加工性、引張特性を維持しながら高度の難燃性を付与でき、しかも燃焼時に有毒なハロゲン系ガスを発生しない電気絶縁物を得られるようになる。

代理人 弁理士 薄田利幸

